

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/70		H 0 1 M 4/70	A
4/24		4/24	J
4/32		4/32	
4/52		4/52	
4/62		4/62	C
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-14442
 (22) 出願日 平成11年5月25日 (1999.5.25)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-148528
 (32) 優先日 平成10年5月29日 (1998.5.29)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

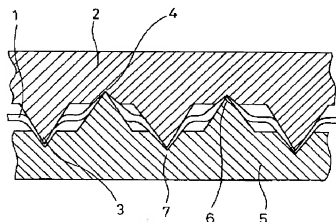
(71) 出願人 00005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (72) 発明者 川野 博志
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 森脇 良夫
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 松本 功
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (74) 代理人 100080827
 弁理士 石原 勝

(54) 【発明の名称】 非焼結式電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価な電極支持体でありながら、活物質層と電極支持体との密着性および電子伝導性を向上する。

【解決手段】 電極支持体が微細な凹凸加工面を有する金属薄板からなり、この凹凸加工面に電池用活物質または活物質保持材料が塗着もしくは圧着されたものであって、前記凹凸加工面は、機械加工により、凹凸部の中心間ピッチが50〜300 μmの範囲で、凹凸加工後の見掛けの厚みが凹凸加工前の厚みの3倍以上に増大するように形成されたものであることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極支持体が微細な凹凸加工面を有する金属薄板からなり、この凹凸加工面に電池用活物質または活物質保持材料が塗着もしくは圧着されたものであって、前記凹凸加工面は、機械加工により、凹凸部の中心間ピッチが $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲で、凹凸加工後の見掛けの厚みが凹凸加工前の厚みの 3 倍以上に増大するように形成されたものであることを特徴とする非焼結式電極。

【請求項 2】 凹凸形状のそれぞれが略錐体形状に形成されたものである請求項 1 記載の非焼結式電極。

【請求項 3】 略錐体形状が略円錐形状である請求項 2 記載の非焼結式電極。

【請求項 4】 電極支持体は、凹凸加工後の見掛けの厚みが凹凸加工前の厚みの 5 倍以上に増大するように形成されたものである請求項 1～3 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 5】 電極支持体は、凹凸加工前の肉厚が $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲のバンチングプレートである請求項 1～4 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 6】 電極支持体は、凹凸加工前の肉厚が $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲の無穴プレートである請求項 1～4 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 7】 電極支持体は、凹凸加工面の凹凸形状の頂点部が開口となる細孔を無数備えていることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 8】 凹凸部の中心間ピッチが $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である請求項 1～7 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 9】 電極支持体の見掛けの厚みが $400 \mu\text{m}$ 以上である請求項 1～8 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 10】 電極支持体が、鋼板、表面にニッケルメッキが施された鋼板、ニッケル板のいずれかからなる請求項 1～9 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 11】 凹凸加工面における凹部と凸部が、単位面積当たり凹部の個数が $20 \sim 80\%$ 、凸部の個数が $80 \sim 20\%$ の範囲で無秩序に形成されている請求項 1～10 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 12】 凹凸加工面における凹部と凸部が、規則正しく配列され、一方向において凹部と凸部が交互に形成されている請求項 1～10 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 13】 縦横両方向において凹部と凸部が交互に形成されている請求項 12 記載の非焼結式電極。

【請求項 14】 非焼結式電極がアルカリ蓄電池用のニッケル正極であり、活物質である水酸化ニッケル粉末の表面が、高次コバルト酸化物が水酸化ニッケル 100 重量部に対して $2 \sim 10$ 重量部コーティングされた水酸化ニッケル粉末である請求項 1～13 のいずれかに記載の

非焼結式電極。

【請求項 15】 非焼結式電極がアルカリ蓄電池用のニッケル正極であり、活物質である水酸化ニッケル粉末以外に、活物質である水酸化ニッケル粉末と接触する形で少なくとも高次コバルト酸化物または金属ニッケルが含まれている請求項 1～13 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 16】 高次コバルト酸化物が単独で水酸化ニッケル 100 重量部に対して $2 \sim 10$ 重量部含まれている請求項 15 記載の非焼結式電極。

【請求項 17】 金属ニッケルが単独で水酸化ニッケル 100 重量部に対して $10 \sim 25$ 重量部含まれている請求項 15 記載の非焼結式電極。

【請求項 18】 非焼結式電極がアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金負極であり、活物質保持材料である水素吸蔵合金粉末の表面が、ニッケル、銅、炭素から選ばれる少なくとも一つの導電材と接触し、その導電材は水素吸蔵合金粉末 100 重量部に対して $0.5 \sim 10$ 重量部含まれている請求項 1～13 のいずれかに記載の非焼結式電極。

【請求項 19】 金属薄板に、金型を用いたプレス加工によって、凹凸部の中心間ピッチが $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲で、凹凸加工後の見掛けの厚みが凹凸加工前の厚みの 3 倍以上に増大する微細な凹凸加工面を形成して電極支持体を作製し、この電極支持体の凹凸加工面に電池用活物質または活物質保持材料を塗着もしくは圧着して電極を製造することを特徴とする非焼結式電極の製造方法。

【請求項 20】 金型を用いたプレス加工時に、凹凸部を形成すると同時に、凹凸形状の頂点部を開口させて細孔を形成することを特徴とする請求項 19 記載の非焼結式電極の製造方法。

【請求項 21】 凹凸形状のそれぞれが略錐体形状に形成されたものである請求項 19 又は 20 記載の非焼結式電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、充電と放電が可能な蓄電池（二次電池）の非焼結式電極に関するものであり、アルカリ蓄電池、リチウムイオン蓄電池やポリマーリチウム蓄電池等に利用できる。

【0002】

【従来の技術】 蓄電池（二次電池）の電極には、従来から種々のものが知られている。非焼結式電極は、焼結式によって得られる電極では無いという意味であり、電池用活物質または活物質保持材料を電極支持体に塗着もしくは圧着して電極を構成する電極である。

【0003】 焼結式の例として、アルカリ蓄電池のニッケル正極の例を説明する。ニッケル粉末を焼結して得られる微孔性の焼結基板に、硝酸ニッケル水溶液などを

いて浸漬法によりニッケル塩を添加し、乾燥後、苛性アルカリ水溶液中に浸漬することにより前記ニッケル塩を水酸化ニッケルに転化し、極板を得る。この方法は工程が複雑であり、活物質である水酸化ニッケルの充填密度が後に述べる非焼結式電極に比べて小さくなる欠点を有している。しかし、電極の高率放電特性、サイクル寿命などが優れている特徴があり、用途に応じて広く実用化されている。

【0004】これに対して非焼結式電極では、過去がケツ式という方法が用いられたが、近年はペースト塗着式や圧着式が主流である。ペースト塗着式では、電池用活物質または活物質保持材料を水や有機溶剤等によりペースト状にして、このペーストを電極支持体に充填・塗着し、乾燥し電極にするのが一般的である。また、圧着式は、電池用活物質または活物質保持材料を粉体のまま加圧プレス機等により電極支持体に加圧圧着し電極にするのが一般的である。

【0005】従来、これらの非焼結式電極に用いられる電極支持体も多種多様であり、金属箔、穴開き金属板、金属ネット、エキスパンドメタル、発泡状金属多孔体などが、各電池系に適應するようにその材質や形状などを覚えて用いられていた。

【0006】例えばニッケル・水素蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池用の非焼結式電極の電極支持体は、正極では三次元的に網目形状を有するニッケルの発泡状金属多孔体が多用されてきた。また負極では、パンチングメタルがよく用いられていた。

【0007】発泡状金属多孔体による方法は、電極の製法が簡略化でき、高多孔度の発泡状ニッケル多孔体が可能であるため、高密度充填ができ、高容量の電池を構成できる特徴がある。しかし、発泡状ニッケル多孔体は、電気メッキにより作製されており、その材料コストが高つく欠点がある。

【0008】したがって、電極支持体として発泡状ニッケル多孔体に代わり、安価なパンチングメタル、エキスパンドメタルなどを使用する非焼結式電極の開発が実施されるようになった。これらの電極支持体は、焼結式基板、発泡状ニッケル多孔体のように三次元的な構造を有していないため、電極として使用した場合、活物質の保持力が乏しく、電極作製中あるいは充放電を繰り返した場合などに活物質の脱落が生じやすい。さらに、電極の厚さの方向に対する電子伝導性が乏しく、電極特性の低下が大きいため、アルカリ蓄電池のニッケル正極に適應することには大きな課題が生じており、一部の電極以外には実用化されていない。これらの改良技術としては、例えば特開 7-130370 号公報や特開 9-7603 号公報に記載のものがある。

【0009】特開 7-130370 号公報記載のものによれば電極支持体使用する金属板または金属箔は平滑板であり、活物質との密着性に技術的課題があった。

とくに、蓄電池の電極とした場合、充放電により活物質の体積変化により、電極支持体と活物質層との剥離現象が生じやすい。この結果、集電性の低下を招き、電池特性を損なうことになる。特開 9-7603 号公報記載のものにおいては、その欠点を改善するために、金属粉体からなる微細凹凸層を形成することが提案されている。これにより、電極支持体と活物質層の密着性は改善される。しかし、微細凹凸層を形成するために不活性雰囲気中での焼結、電気メッキなどの方法を用いることから電極支持体を製造するコストが高価になることが考えられる。

【0010】また、両者において、電極支持体を三次元化させるために波型に加工した場合、電極活物質を高密度に充填させるために、通常用いられている加圧プレスにより、変形・伸びが大きくなる。この結果、電極支持体に亀裂・破断が生じ、電極の集電性低下・電池に構成した場合の微小短絡など不都合なことが起こる。さらに、前記変形・伸びの現象により、高密度充填に限界が生じ、放電容量の大きい電池が得られにくくなる。

【0011】一方、アルカリ蓄電池用負極（カドミウム極、水素吸蔵合金極など）においては、安価なパンチングメタル、エキスパンドメタルなどを使用し、その特徴を生かしつつ、活物質の保持力の向上や電子伝導性を高めた電極特性の改善がなされている。しかし、高率放電特性の向上、長寿命化において、不十分な点がありさらなる改善が求められている。

【0012】このような要求は、アルカリ蓄電池以外の他の電池、例えばリチウムイオン蓄電池やポリマーリチウム蓄電池等でも同様である。より安価な電極支持体で、かつ電極性能に優れた電極の実現が求められている。

【0013】
【発明が解決しようとする課題】前述したパンチングメタル、エキスパンドメタルなどを電極支持体として使用する安価な電極製法は、活物質粉末を高分子結着剤の溶液と導電性粉末とでペースト状として、上記電極支持体に塗着、乾燥することにより、容易に電極を作製できる長所を有している。しかし、電極支持体である金属多孔体と活物質層との密着性が弱く、電池用電極として用いた場合、金属多孔体と活物質が剥離しやすい。この結果、電極支持体が集電体を兼ねている場合、電極の電気抵抗が大きくなり、放電電圧、放電容量の低下の原因となる。この問題を解決するために活物質層内に多量の結着剤を添加すれば、剥離現象は抑制されるが、活物質の反応性が低下し、放電特性に悪影響を与える。また、金属多孔体と活物質層の密着性を強固にするため、接着剤の役割をする熱可塑性樹脂の層を金属多孔体表面に形成させ、その上層部へ活物質を形成させた後で、加熱することにより、金属多孔体と活物質層の密着性を改善する方法もある。しかし、金属多孔体と活物質層の間に樹脂

絶縁層が形成されることになり、電極の集電性が低下し、電極の反応性が阻害される。以上のように、電極支持体に比較的平面状の金属多孔体を使用した場合が前記課題の解決が困難であった。

【0014】従って本発明は、電池用活物質または活物質保持材料を電極支持体に塗着もしくは圧着して電極を構成する非焼結式電極において、従来の技術を改良し、安価な特徴を持ちながら、活物質層と金属多孔体との密着性および電子伝導性を向上することを目的とする。

【0015】本発明は、ニッケル・水素蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池のニッケル電極、水素吸蔵合金粉末を用いる水素吸蔵合金電極、カドミウム電極のみでなく、リチウムイオン蓄電池やリチウム蓄電池等の電極に利用できる改良された非焼結式電極を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決する手段として本発明の非焼結式電極は、電極支持体が微細な凹凸加工面を有する金属薄板からなり、この凹凸加工面に電池用活物質または活物質保持材料が塗着もしくは圧着されたものであって、前記凹凸加工面は、機械加工により、凹凸部の中心間ピッチが $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲で、凹凸加工後の見掛けの厚みが凹凸加工前の厚みの3倍以上に増大するように形成されたものであることを特徴とする。

【0017】前記凹凸形状は、それぞれが略円錐形状等の略錐体形状に形成されることが好ましいが、半球形状等の凹凸形状であってもよい。

【0018】また電極支持体の凹凸加工後の見掛けの厚みが凹凸加工前の厚みの5倍以上に増大するように形成されることが好ましく、また前記見掛けの厚みが $200 \mu\text{m}$ 以上、特に $400 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0019】電極支持体としては、パンチングプレートやパンチング穴等の穴の無い無穴プレートを用いることができ、凹凸加工前の肉厚が $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲のもので、特に $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲のものを用いると好適である。また前記金属支持体として、鋼板、表面にニッケルメッキが施された鋼板、等を用いることができるが、特にニッケル板が好ましい。

【0020】前記凹凸部の中心間ピッチは、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲、特に $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0021】本発明の非焼結式電極は、上記構成に加えて、前記凹凸形状の頂点部が開口してなる細孔を無数備えていることを特徴とする構成とすることが好ましい。特に無穴プレートとなる電極支持体に無数の前記細孔を形成すると好適である。

【0022】前記凹凸加工面における、凹部と凸部が、単位面積当たり凹部の個数が $20 \sim 80\%$ 、凸部の個数が $80 \sim 20\%$ の範囲で不規則の状態あるいは一定の規

則性を持った状態で形成されていることが好ましい。そのうち、規則性を有する形状としては縦または横の一方のみ凹部と凸部が交互に形成されている場合、あるいは両方向とも凹部と凸部が交互に形成されている場合があることができる。

【0023】特に、上記の技術を用いて、アルカリ蓄電池用のニッケル正極を構成することができる。その場合、活物質である水酸化ニッケル粉末の表面が、高次コバルト酸化物が水酸化ニッケル 100 重量部に対して $2 \sim 10$ 重量部コーティングされた水酸化ニッケル粉末であること、もしくは、活物質である水酸化ニッケル粉末でなくとも高次コバルト酸化物または金属ニッケルが含まれていることが好ましい。この場合、高次コバルト酸化物が単独である時は水酸化ニッケル 100 重量部に対して $2 \sim 10$ 重量部含まれていること、また金属ニッケルが単独である場合は、水酸化ニッケル 100 重量部に対して $10 \sim 25$ 重量部含まれていることが好ましい。

【0024】さらに、上記の技術を用いて、アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金負極を構成することができる。その場合、活物質保持材料である水素吸蔵合金粉末単独で使用する場以外に、ニッケル、銅、炭素から選ばれる少なくとも一つの導電材が含まれ、その導電材は水素吸蔵合金粉末 100 重量部に対して $0.5 \sim 10$ 重量部含まれることが好ましい。

【0025】また、ニッケル、銅などは水素吸蔵合金粉末表面に被覆された状態でもよく、その被覆量は前述した割合と同じである。

【0026】前記の課題を解決する手段として本発明の非焼結式電極の製造方法は、金属薄板に、金型を用いたプレス加工によって、凹凸部の中心間ピッチが $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲で、凹凸加工後の見掛けの厚みが凹凸加工前の厚みの3倍以上に増大する微細な凹凸加工面を形成して電極支持体を製作し、この電極支持体の凹凸加工面に電池用活物質または活物質保持材料を塗着もしくは圧着して電極を製造することを特徴とする。

【0027】上記発明において、金型を用いたプレス加工時に、凹凸部を形成すると同時に、凹凸形状の頂点部を開口させて細孔を形成することを特徴とするように構成することが好ましい。また凹凸形状のそれぞれが略錐体形状に形成されたものであることが好ましい。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態は、電池用活物質または活物質保持材料を電極支持体の凹凸加工面に塗着もしくは圧着して電極を構成する非焼結式電極に係るものである。前記電極支持体は、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の厚さの無穴の金属薄板もしくはパンチング穴を有する金属穴明け板（パンチングプレート）であり、機械加工により縦方向および横方向に微細な凹凸加工が施されて前記

凹凸加工面を有するように構成されている。前記機械加工により加工前の金属薄板に比べて見掛けの厚みが3倍以上、好ましくは5倍以上に増大し、また凹凸部の中心間ピッチが50~300 μ m、好ましくは100~200 μ mの範囲になっている。さらに電極支持体は、凹凸形状のそれぞれが略円錐形状に形成され、その頂点部が開口してなる細孔を、無数に備えた金属多孔体構造となっている。

【0029】この事により、本発明の電極支持体は、従来から多用されてきた銅板にニッケルメッキを施したパンチングメタルと同様な機械加工のみで作製できるため、製造コストが安いという特徴を有する。これに加えて、凹凸部の中心間ピッチが50~300 μ mというより微細な凹凸パターンを形成させたこと、および見掛けの厚みを3倍以上に増加させたことにより、飛躍的に二次元的から三次元的へと微細凹凸構造による活物質保持性能を改善することにより、パンチングメタルのような二次元的電極支持体を使用した場合に比べ電極活物質層が電極支持体より剥離する現象が抑制されるとともに、三次元的の金属多孔体であることより、電極の厚さの方向に対する電子伝導性が向上する。従って電極活物質利用率の向上による高容量化が図られ、さらに大電流放電時の電圧低下を抑制することができると言うことが可能になった。

【0030】なお、電極支持体としては、凹凸加工前の肉厚が1~80 μ m、好ましくは1~60 μ mの銅板、あるいはその表面にニッケルメッキが施されている銅板、ニッケル板のいずれかの無欠プレートおよびそれらの穴明け板が用いられる。

【0031】また、このような機械加工により電極支持体としての引っ張り強度の低下や機械加工時の製造歩留まりの低下が懸念されるが、これに対しては、パンチング穴明け加工や凹凸が形成されていない部分（無地部）を帯状に残すことによって改善が可能となった。

【0032】この電極支持体を用いて非焼結式電極を構成する場合、従来に無い優れた電極が提供できる。例えば、アルカリ蓄電池用のニッケル正極を構成する場合、活物質である水酸化ニッケル粉末の表面が、高次コバルト酸化物が水酸化ニッケル100重量部に対して2~10重量部コーティングされた水酸化ニッケル粉末であること、もしくは、活物質である水酸化ニッケル粉末以外に、活物質である水酸化ニッケル粉末と接触する形で少なくとも高次コバルト酸化物または金属ニッケルが含まれているようにすると、極めて利用率の高いニッケル正極を提供できる。また、アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金粉末を構成する場合、活物質保持材料である水素吸蔵合金粉末の表面が、ニッケル、銅、炭素から選ばれる少なくとも一つの導電材と接触し、その導電材は水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.5~10重量部含まれるようにすることによって、同様に極めて利用率や高

率放電特性に優れた水素吸蔵合金負極を提供できる。

【0033】またリチウムイオン蓄電池、リチウムポリマー蓄電池などの電極支持体として、その材料を適切に選択する事により使用でき、電極特性の改善を図る事ができる。

【0034】

【実施例】（実施例1）次に、本発明の具体例を説明する。電極支持体としては表面に2~3 μ mのニッケルメッキが施された厚さ50 μ mの圧延銅板（SPCE）を用いた。図1は、この電極支持体に用いた金属薄板を機械加工により微細な凹凸加工を施すための金型の構成例を示す縦断面図である。1は圧延銅板を示し、2は上型であり、上型は突出した円錐形状を有する凸部3と、下型の突出部に対応する凹部4から構成されている。また5は下型で、上型2と同様に凸部6と凹部7で構成されている。

【0035】図1に示した金型を用いて圧延銅板1の周辺を固定して、上下方向に加圧することにより圧延銅板1は金型の凸部と凹部により引き伸ばされさらに加工した場合は開孔されることになる。したがって、上型2と下型5の形状や押し付ける距離を変えることにより、引き伸ばされる割合や開孔される形状、開孔率を自在に調整できる。

【0036】例えば図2に金型により加工された圧延銅板1の断面図を示す。図2で（a）は開孔されていない場合、（b）は開孔された場合を示している。なお1aは開孔により形成された細孔を示している。

【0037】このような方式により種々の中心間ピッチ（図2の（a）に示すP1の長さ）の異なる金型により、P1が50~400 μ mの立体加工された金属板あるいは細孔1aを無数に有する金属多孔板a~eを作製した。なお、細孔1aを有しない凹凸加工面（図2（a））に形成した場合と、細孔1aを有する凹凸加工面（図2（b））に形成した場合の性能には大差が認められなかったので、以下細孔1aを有する金属多孔板を代表させて、実施サンプルの作製、実験を行った。また凹凸のパターン形状は凹部の中心点および凸部の中心点が縦方向に直線状となる図3に示すパターンにより作製した。図3において、金属板の長手方向（帯状の金属板を用いた場合）に対して左から右へ順次加工した場合を示し、図中の8は上から下へ加圧して得られる凹部を示し、9は下から上への凸部を示す。

【0038】前記a~eは図3のパターンより作製し、一部図4に示すパターン（横方向の中心点が隣接する凹凸部で異なる場合）でP1がcと同じ200 μ mにしたc'も作製した。

【0039】これらの凹凸加工を施す工程において、P1が50 μ m未満にした場合、金型の微細加工が困難になり、また可能であっても金型作製費が高価になることや、凹凸加工により見掛けの厚みの増加割合が小さく

る。従って本発明の有効性（低コストで厚さ方向に導電性を向上させた電極支持体）を発揮させるためには中心間ピッチは50 μm 以上にすることが望ましい。

【0040】またニッケルメッキが施された厚さ80 μm の圧延鋼板に直径1.2 mmのパンチング穴が開孔され、隣接するパンチング穴の中心間距離が2.4 mmの通常のパンチングメタルを用いて図1に示した金型により、中心間ピッチが100 μm の凹凸加工を図3に示すパターンで加工した金属多孔板fと凹凸加工を行っていない通常のパンチングメタル（従来例）gを用いて後述する電極での評価に用いた。

【0041】一方、加工前の板厚が50 μm 以外の金属板として、10から100 μm のニッケルメッキ圧延鋼板を用いて、前記cを作製した金型を使用して得られたh~1も作製し、加工前の金属板厚みの影響を調べた。*

金属 多孔板 の記号	加工前金 属板の厚 み (μm)	素材	図1の P1値 (μm)	凹凸加工 の有無	加工後の 見掛け厚み (μm)	備考
a	50	ニッケルメッキ 圧延鋼板	50	無し	250	
b	同上	同上	100	同上	400	
c	同上	同上	200	同上	500	
d	同上	同上	300	同上	500	
e	同上	同上	400	同上	500	
f	80	同上	100	有り	400	
g	80	同上	---	有り	(80)	通常品
h	10	同上	200	無し	500	
i	30	同上	同上	同上	同上	
j	60	同上	同上	同上	同上	
k	80	同上	同上	同上	同上	
l	100	同上	同上	同上	同上	
m	50	同上	同上	同上	同上	図4の(e)
n	同上	同上	同上	同上	同上	図4の(f)
o	同上	純ニッケル	同上	同上	同上	
c'	同上	ニッケルメッキ 圧延鋼板	同上	同上	同上	

これらの金属板あるいは金属多孔板a~o及びc'を用いてペースト塗着式ニッケル正極を作製した。すなわち、水酸化ニッケル粉末100 gに対して、コバルト粉末10 g、カルボキシメチルセルロースの3 wt%水溶液55 g、およびスチレン-ブタジエンラバーの48 wt%水分散液5 gを混合し、ペースト状にする。このペーストを収容した槽中を表1に示す各金属多孔板を通して金属多孔板の両面にペーストを塗着した後、ステンレス鋼製のスリットを通してペースト塗着体を一定厚さに調整後、乾燥・加圧プレスを行い、厚みが0.63~0.65 mmの塗着式ニッケル正極を作製した。次に、これらのニッケル電極を38 mm \times 220 mmの大きさに裁断し、その重量を測定した。これらの電極中

*【0042】さらに、図5に示すようなパターン、すなわち縦方向、横方向共に隣接する凹部、凸部が交互に形成され、中心間ピッチP1がcと同じ200 μm 、原材料が50 μm のニッケルメッキ圧延鋼板を用いて得られた金属多孔板m、同様に図6に示すパターンで得られた金属多孔板nも作製した。

【0043】これまでに示したニッケルメッキ圧延鋼板以外にも純ニッケルから得られた50 μm の金属板においても凹凸加工を図1に示す金型で図3に示すパターンで中心間ピッチを200 μm にした金属多孔板oも作製した。これらの電極支持体の内容を表1にまとめて記載する。

【0044】

【表1】

に含まれる水酸化ニッケル量より算出される電気化学的理論容量は2674~3092 mAhの範囲であった。

【0045】このニッケル正極と公知の希土類-ニッケル系ベースの水素吸蔵合金負極、および親水化処理したポリプロピレンの不織布からなるセパレータとを組み合わせて公称容量2.8 Ahの単2型の円筒密閉型電池を構成した。なお、電解液には、水酸化リチウムを30 g/1溶解させた水酸化カリウムの31 wt%水溶液を1セル当たり6 ml使用した。こうして表1に示す金属多孔板a~o及びc'より得られたニッケル正極を用いた電池A~O及びC'を作製した。

【0046】これらの電池を0.1 Cで15時間充電し、1時間の休止後0.2 Cで電池電圧が1.0 Vに達

するまで放電し、この条件で3サイクル繰り返えした。
 次の、充電条件を同様にして、4サイクル目の放電を
 0.5C、5サイクル目の放電を1Cにして、放電特性
 の比較を行う。また、6サイクル目以降は充電を0.3
 Cで4時間、放電を0.5Cで電池電圧が1Vまで行う*

*サイクル寿命試験を行い、ニッケル正極の構成条件とサ
 イクル寿命特性を比較する。これらの結果を表2に示
 す。

【0047】

【表2】

電池	理論容量 (mAh)	3サイクル目の 活物質 利用率 (%)	5サイクル目の 放電容量 (mAh)	100サイクル目の 放電容量 (mAh)	300サイクル目の 放電容量 (mAh)
A	2870	97.4	2516	2063	1762
B	2883	97.5	2586	2483	2276
C	2902	98.0	2645	2488	2195
D	2914	95.8	2540	1981	1524
E	2933	92.1	2296	1492	1148
F	2950	97.8	2655	2575	2390
G	2965	85.1	2283	1098	753
H	3092	95.3	2659	2420	1912
I	3028	98.8	2634	2423	2134
J	2862	98.1	2632	2448	2186
K	2793	98.0	2670	2313	1953
L	2674	98.3	2460	2185	1873
M	2913	99.8	2680	2573	2278
N	2901	101.1	2669	2602	2322
O	2927	98.8	2722	2586	2286
C'	2898	98.0	2649	2503	2219

表2に示すA～E電池の充放電特性の比較、すなわち図
 1に示すP1値（中心間ピッチ）は50～300μmに
 することにより、活物質利用率は95%以上を示し、そ
 れ以上大きくすると活物質利用率は低下する傾向を示し
 た。一般にP1値を小さくすることは活物質と電極支持
 体との電子導電性の向上が図られ、活物質利用率が向上
 すると考えられ、表中の5サイクル目の大電流放電特性
 にも同様の効果が認められた。またサイクル寿命試験結
 果からもP1値は前述した範囲を有する電極支持体が長
 寿命であるという結果であった。特に100～200μ
 mにすることによって顕著な効果が得られた。

【0048】一方金属板をあらかじめパンチング穴開け
 加工した通常のパンチングメタルに本発明の凹凸加工を
 施した電極支持体を用いた電池Fにおいても、同じP1
 値の電極支持体を使用した電池Bと比較して本発明の効
 果が認められたことから、通常のパンチングメタルに凹
 凸を形成する方法においても、本発明の効果が得られる
 ことがわかった。

【0049】これに対して、前記パンチングメタルに凹
 凸加工を施さなかった電極支持体gを用いて電極を構成
 し、それを用いた電池Gは、活物質利用率、サイクル寿
 命特性の低下が大きくなった。したがって本発明のよう
 に、電極支持体表面に微細な凹凸を設け、三次元立体構

造にすることは、電極の厚み方向の電子導電性の向上、
 活物質の保持力向上が図られ電極の高性能化に有効であ
 る。特に電池の長寿命化が図られる理由として、過充電
 時に正極から発生する酸素ガス、および充放電による活
 物質の体積変化などにより活物質が電極支持体から脱落
 ・剥離が起こり難かったことが考えられる。

【0050】以上のように、本発明の金属板表面に微細
 な凹凸を形成することにより、活物質との接触面積の増
 大、活物質の電極支持体による保持能力の向上が図られ
 ることから、高性能の電極が得られる。一方、P1値
 （中心間ピッチ）については、加工後の金属支持体の見
 掛けの厚みを加工前に比べ3倍以上で200μm以上
 （望ましくは5倍以上で400μm以上）にすることが
 長寿命化に効果があることが電池A、Bの比較から言え
 る。加工を施す前の金属板の厚みの影響を調べた電池C
 と電池H～Lの比較、すなわち10～100μmのニ
 ッケルメッキ圧延銅板を用いて中心間ピッチ（P1値）を
 200μm一定にして作製した金属多孔板を電極支持体
 に使用した電池の特性を比較した場合、ニッケルメッキ
 圧延銅板の厚みが50～60μm以上であれば活物質利
 用率、大電流放電特性の向上には効果が認められた。し
 かし、サイクル寿命特性には金属板厚みを50μm前後
 にした場合ピーク値が現れた。この理由としては、薄い

場合は電極支持体が集電体の役割をしていることから電子導電性が不十分であったことが考えられ、厚い場合には、電極支持体自身の捲回時の強度が大きくなることから、円筒型に捲回して電池を構成した時に活物質層と電極支持体にひずみが生じ、充放電の繰り返により剥離現象が起り易くなったと考えられる。また、厚くした場合は表 2 に示したように理論放電容量が小さくなり、高エネルギー密度の電池を構成するためには欠点になるとも言える。したがって、本発明の効果を十分発揮させるには、加工前の金属板は $80 \mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。

【0051】凹凸加工をするパターンを変化させた電池 C' および電池 M、N の比較においては充放電特性に大きな差異は認められなかったことから、いずれのパターンにおいても本発明の効果が得られた。強いてパターンによる差を比較した場合、上下・左右の凹部と凸部が反対方向になる電池 M、N の活物質利用率が大きくなったことから、本発明の効果をより一層高めるための手段である。また金属板としてこれまではニッケルメッキ圧延鋼板について説明したが、電池 O のようにニッケル板から得られた電極支持体でも同様に本発明の効果が認められた。

【0052】以上に示したように本発明は塗着式ニッケル正極として十分な電池特性が得られると共に、無欠金属プレートあるいはバンチングプレートを機械的に凹凸加工することにより、安価な電極支持体を得られることから、電極コストの低下が期待でき、安価な電池を提供できる効果を有す。

【0053】(実施例 2) 実施例 1 の表 1 に示した c の

電極支持体を用いて、実施例 1 と同様に塗着式ニッケル正極において、導電材の効果について比較した。導電材としては、高次コバルト酸化物、ニッケル粉末などの添加効果と、高次コバルト酸化物は、活物質である水酸化ニッケル粉末の表面にコーティングする方法も適用し、その効果を調べた。

【0054】塗着式ニッケル正極の作成方法は、実施例 1 と同様な方法により活物質を主体とするペーストを作り（但し実施例 1 に示したコバルト粉末は未添加とした。）、前記 c の電極支持体に塗着・乾燥・加圧プレスを行った後、同寸法に切断し、単 2 形の密閉形電池が構成できるニッケル正極とした。

【0055】これらのニッケル正極と公知の水素吸蔵合金負極を用い実施例 1 に示した電池構成法と同様に電池 P-1 ~ T-1、P-2 ~ T-2、U-1 ~ U-5 の 15 種類を構成し、同じ条件で充放電を行った。

【0056】表 3 に示すニッケル正極を試作する時に使用した導電材が、高次コバルト酸化物の場合は、水酸化ニッケル粉末表面に形成する方法、あるいは単にペースト作製時に添加する方法を用い、その添加量を変化させた。ニッケル粉末の場合は後者のペースト内に添加し、添加量を変化させた。添加量はいずれも水酸化ニッケル 100 重量部に対する量で示す。

【0057】これらの電池を充放電し、3 サイクル目の放電容量、活物質利用率 (0.2 C 放電) と得られたニッケル正極の理論放電容量、電極体積から求めた充填密度を表 3 に示す。

【0058】

【表 3】

電池記号	導電材の種類	活物質表面に形成した活物質の添加量	ペースト内への添加量	活物質の充填密度 (mAh/cc)	3ヶ月間の放電	
					放電容量 (mAh)	利用率 (%)
P-1	高次コバルト酸化物	0	---	64.2	254.9	74.2
Q-1	同上	2	---	62.5	308.7	92.3
R-1	同上	5	---	60.0	318.4	99.2
S-1	同上	10	---	55.6	307.8	103.1
T-1	同上	15	---	51.3	287.7	104.8
P-2	同上	---	0	66.9	248.2	70.3
Q-2	同上	---	2	64.6	313.8	90.9
R-2	同上	---	5	61.2	320.2	97.8
S-2	同上	---	10	56.5	297.1	98.9
T-2	同上	---	15	51.8	276.2	99.3
U-1	コバルト粉末	---	5	63.0	264.6	78.5
U-2	同上	---	10	59.8	292.1	81.3
U-3	同上	---	20	66.7	292.1	86.3
U-4	同上	---	25	63.5	278.2	87.2
U-5	同上	---	30	60.3	282.1	87.4

表3の結果より、導電材として水酸化ニッケルの表面に、導電性高次コバルト酸化物粉末を形成させその量を比較した。P-1からT-1の電池を比較した場合、高次コバルト酸化物粉末の添加量の少ない電極の充填密度は大きくなるが、活物質利用率が小さくなり、添加量の多い場合は相反する傾向を示した。このことから、高エネルギー密度の電池を構成するには、高次コバルト酸化物は水酸化ニッケル100重量部に対して少なくとも2重量部以上にすることが望ましい。また15重量部にした電池T-1は、利用率は大きくなったが充填密度が小さくなったことから、放電容量は小さくなった。高次コバルト酸化物は材料コストが比較的高いことから、多量に使用することは電極コストの高騰化を招き、S-1で示した10重量部以内にするのが賢明である。

【0059】次にペースト内に添加したP-2からT-2の電池および導電材としてニッケル粉末を使用したU-1からU-5の電池特性の結果からも充填密度と活物質利用率について同様の傾向が認められた。したがって、高次コバルト酸化物を添加する場合は水酸化ニッケル100重量部に対して、2〜10重量部、ニッケル粉末の場合は10〜25重量部が最適範囲と考えられる。

【0060】以上のように、本発明は実施例1で示したコバルト粉末を添加した方法以外に、水酸化ニッケル表面に導電性高次コバルト酸化物粉末を形成させた活物質粉末を使用する方法、導電材として高次コバルト酸化物、ニッケル粉末を添加する方法においても効果が認められた。

【0061】また導電材として高次コバルト酸化物とニ

ッケル粉末を適量混合してもその効果は得られ、本発明は各々の導電材を単独で使用する場合だけに限らない。

【0062】なお、本実施例では示さなかったが、実施例1に記載した本発明である種々の電極支持体においても同様な効果が得られ、本発明は適用できることが確認できた。

30 【0063】(実施例3) 本実施例に於いては、実施例1で示した電極支持体を用いて、円筒密閉型ニッケル・水素蓄電池の水素吸蔵合金負極について検討した結果を示す。電極支持体としては、表1のcの金属多孔板を選んだ。金属多孔板cは、加工後の見掛け厚みが500μmであるので、予めこれをギャップを300μmにしたロールプレス機に通し、加工後の見掛け厚みを300μmに調整した。

40 【0064】この金属多孔板を用いて、負極を作製した。水素吸蔵合金としてAB₅タイプのMmNi_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7}組成の合金粉末に炭素粉末の導電材とスチレン・ブタジエン系の結着材を添加し、水で混練ペースト状とし、前記の加工後の見掛け厚みを300μmに調整した金属多孔板cに塗着した。その後、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し本発明の電極vとした。

【0065】また、この電極を従来の電極と比較するために、表1のgに示したような通常のパンチングメタルを用いるもので厚さが50μmの芯材を用いて同様に電極に加工したものを従来の電極wとした。

【0066】この2種類の負極で密閉電池を構成した。

これらに使用した正極は、公知の球状の水酸化ニッケル粉末と酸化亜鉛、酸化コバルト、水酸化コバルトなどの添加物をペースト状に混合し、スポンジ状のニッケル導電性多孔体に充填し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形した電極である。また、セパレータは厚さが 0.12 mm のスルホン化処理したポリプロピレン不織布を用いた。これらの正極と負極をセパレータを挟み込み渦巻状に巻回し、鉄にニッケルメッキした金属外装缶に収納し、正極と負極はそれぞれ集電が良好になるように、電極と集電リード板が電気溶接により接続され正極、負極端子と接続した構成にした。

【0067】電解液として水酸化リチウム (LiOH・H₂O) が 40 g/l 溶解した比重が 1.30 の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を電池内に注液し、通常のカシメ封口により金属外装缶と封ロキャップを封口し密閉電池とした。この電池は先の実施例と同様の単 2 型であり、公称容量は 2.8 Ah の円筒密閉型電池である。ここで、本発明の電極 v で構成した電池を電池 V とし、また従来の電極 w で構成した電池を電池 W とする。

【0068】これらの電池の特性を比較した。特に高率*20

*放電特性とサイクル寿命特性を比較した。すなわち、まずこれらの電池を 20℃ の 0.1C で 15 時間充電し、1 時間の休止後 0.2C で電池電圧が 1.0 V に達するまで放電し、この条件で 3 サイクル繰り返した。次いで、充電条件を同様にして、4 サイクル目の放電を 5C、5 サイクル目の放電を 10C にして、まず高率放電特性の比較を行なった。また、6 サイクル目以降は充電を 0.5C で 2.5 時間、放電を 0.5C で電池電圧が 1V まで行うサイクル寿命試験を行い、負極の構成条件とサイクル寿命特性を比較した。これらの結果を表 4 に示す。

【0069】なお、これらの特性評価で、いずれの電池も 3 サイクルまでの電池特性は良好であり、公称容量を満足していた。高率放電では各性能評価の結果を放電電圧 (中間電圧) と利用率で示した。またサイクル寿命でのサイクル数は、電池の放電容量が初期容量の 70% 以下に達するサイクル数で示した。

【0070】

【表 4】

	高率放電特性試験		サイクル寿命試験
	5C 放電	10C 放電	
電池 V	1.18 V , 87 %	1.14 V , 83 %	650 サイクル
電池 W	1.16 V , 74 %	1.11 V , 68 %	480 サイクル

表 4 から明らかなように、本発明の電池 V は従来の電池 W と比較して、高率放電特性、サイクル寿命特性ともに、優れた性能を有している事が確認できた。これは、単純には電池を構成した場合に負極の金属多孔体は異なるだけで表 4 に示した性能の差異を生じており、本発明による電極支持体を負極に使用する場合でも電池の高率放電特性やサイクル寿命を著しく向上できる。

【0071】以上のように、本発明は塗着式ニッケル電極を構成する場合の電極支持体として平面状のパンチングメタルに比べ、電池特性を向上させることが可能になり、しかも一般的に三次元構造を有する発泡状ニッケル多孔体、繊維状ニッケルをフェルト状に加工したものなどに比べて安価に作製することができ、電極コストの低廉化が可能になる。さらに、実施例においては塗着式ニッケル電極と水素吸蔵合金電極について記載したが、その他の塗着式電極が可能な、例えば亜鉛電極、カドミウム電極、あるいは水溶液電池以外のリチウムイオン蓄電池、リチウムポリマー蓄電池などの正極負極の電極支持体などにも応用できることは明らかである。

【0072】

【発明の効果】二次電池用電極の電極支持体として金属薄板を機械的な方法により、凹凸加工を施し、三次元

体化をさせた微細な凹凸加工面を形成することによって、活物質と電極支持体との間の保持能力が改善できる。この結果、活物質利用率の向上、高率放電特性の向上、電極寿命の伸長など電池特性が大幅に改良できる効果が得られる。

【0073】さらに単なる機械的加工により、電極支持体を作製することが可能であることから低コスト化が図れる効果も得られる。特にアルカリ蓄電池用ニッケル正極に関しては、実用化されている焼結式電極、非焼結式電極の一種である発泡メタル式電極に比べ低コストで同等あるいはそれ以上の特性を有する電池が得られ、工業的な価値は大きい。

【0074】なお、本発明はアルカリ蓄電池用の正・負極に限らずリチウムイオン蓄電池、リチウムポリマー蓄電池などにも電極支持体材料を適確に選択する事に 의해使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例の電極支持体を作製する金型の一例でその断面図を示す。

【図 2】図 1 の金型により作製された圧延銅板を示し、

(a) は凹凸を形成させた場合の断面図、(b) は (a) をさらに金型で加圧し、凹凸部を開孔した場合の

断面図。

【図3】凹凸加工された圧延鋼板を示し、凹部と凸部が整列状態にある場合の平面図。

【図4】凹凸加工された圧延鋼板を示し、縦方向の中心点が隣接する凹凸部の中間に位置する場合の平面図。

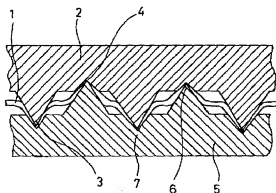
【図5】凹凸加工された圧延鋼板を示し、凹部と凸部が整列状態で隣接する前後左右の凹凸部が反対方向になった場合の平面図。

【図6】凹凸加工された圧延鋼板を示し、縦方向の中心点が隣接する凹凸部の中間に位置する場合の平面図。

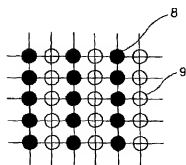
【符号の説明】

- 1 圧延鋼板 (SPCE)
- 2 金型本体 (上型)
- 3 上型の凸部
- 4 上型の凹部
- 5 金型本体 (下型)
- 6 下型の凸部
- 7 下型の凹部
- 8 凹部または凹状に開孔した部分
- 9 凸部または凸状に開孔した部分

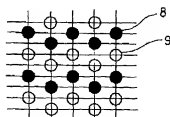
【図1】



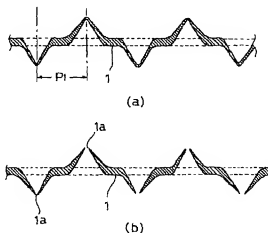
【図3】



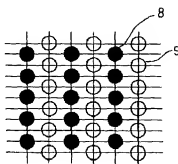
【図6】



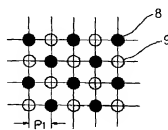
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01M 4/64

識別記号

F I

H01M 4/64

特マコト (参考)

A